

氯化铝结晶影响因素分析

吉慧敏

神华准能资源综合开发有限公司 内蒙古鄂尔多斯 010300

摘要:“一步酸溶法”粉煤灰提取氧化铝工艺技术是神华集团研制开发的一种酸法提取氧化铝工艺。在生产中,结晶氯化铝的品质直接影响氧化铝品质,而氯化铝结晶的影响因素很多,现就生产中能够进行人为控制的影响因素:搅拌速度、温度、酸度、杂质影响等进行分析,不同的影响因素导致的结果各有差异,在生产中合理控制参数,可以有效的提高产品的品质,本文通过对几种影响因素的分析,提出了合理的控制措施,并提出了改进方法。

关键词:一步酸溶法;氯化铝;结晶

中国是全球最大的铝消费国,资源并不丰富,质量一般,且多年来高速生产,铝资源供应一半依赖进口,以满足日益增加的氧化铝产能和原铝产能需求。“一步酸溶法”粉煤灰提取氧化铝工艺技术具有流程短、减量化、酸可循环使用、环保、成本低、技术条件宽泛、综合利用率高、易于工业化等优点,是粉煤灰提取氧化铝最具竞争力的工艺技术。该技术为我国从高铝煤炭资源中提取冶金材料开辟了一条新路,对国家的循环经济产业、节能减排工作是一次重大的革命;粉煤灰提取氧化铝中试装置的建设和试验开创了粉煤灰酸法生产氧化铝工业化中试的世界先河,对推动煤炭伴生资源综合利用,发展循环经济产业,缓解我国铝土矿资源严重不足局面具有重要的战略意义。本文主要针对“一步酸溶法”粉煤灰提取氧化铝技术工序中氯化铝结晶影响因素进行分析。

一、主要生产流程

1. 料液流程

由上一工序送到原料罐的氯化铝溶液,经原料泵送到预热器进行预热(根据生产需要可以解列预热器),预热过的原料进入一效蒸发器用新蒸汽加热,一部分加热过的料液通过一效循环泵打往二效蒸发器继续加热,剩余的料液进行自循环。二效蒸发器内的料液通过轴流泵进行自循环,部分料液通过二效出料泵送到三效蒸发器继续加热。三效蒸发器内的料液通过三效轴流泵进行自循环,当浓度达一定浓度时,部分料液通过三效出料泵输送到稠厚器,再通过结晶出料泵送到离心机或翻盘进行固液分离,滤饼即六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)晶体,含水率 $\leq 5\%$,通过皮带机输送到窑尾氯化铝仓进行煅烧。

2. 蒸汽流程

公辅车间送来的新蒸汽进入车间后,首先通过减压

阀进行减压,减压后的蒸汽进入预热器和一效加热室壳程对料液进行加热,一效分离室汽液分离后产生的二次蒸汽进入二效加热室壳程,对二效加热器的料液进行加热,二效分离室汽液分离后产生的二次蒸汽进入三效加热室壳程,对三效加热器的料液进行加热,三效分离室汽液分离后产生的二次蒸汽进入间接冷却器,冷凝后回流到冷凝水罐。

3. 冷凝水流程

蒸汽在预热器和一效加热室冷凝后的冷凝水汇集后进入二效加热室壳程,二效加热室冷凝后的冷凝水通过管线进入三效加热室壳程,三效加热室冷凝后的冷凝水进入小冷凝水罐(上有浮子液位计),再由管道泵打入冷凝水罐,然后通过冷凝水泵输送到配料工序。

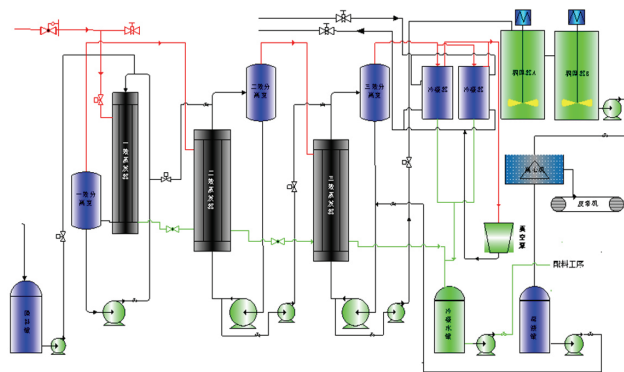


图1 蒸发浓缩结晶工序流程图

二、氯化铝结晶的影响因素分析

1. 温度对结晶的影响

物质在结晶过程中都有一个恒定的温度,温度过高或过低,产品的平均粒径都可能减小。在生成中,当末效温度为 60°C 时,由于沸点升高的原因,溶液过饱和度增加,成核速率增加,使得晶体粒度较小,且粒度分布也不均匀;当提高末效温度为 70°C 时,需要加大换热效率,提高循环泵转速,导致碰撞加剧,细小晶体数量

增多^[1]。根据生产经验,在保证产品粒度符合要求的情况下,根据氯化铝溶液沸点升高和中试能耗消耗的经济型,末效蒸发温度一般选择 $65^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

2. 酸度对结晶的影响

氯化铝溶液随着HCl浓度的增加,溶解度降低。在蒸发结晶过程中,当pH值为1.0时,得到的氯化铝粒度分布相对不均匀,但产量增加,有聚集现象;当pH值为2.0时,晶体产品颗粒较大,产量减少。根据蒸发结晶生产摸索,中试生产过程氯化铝溶液pH值一般控制在1.5左右。

3. 搅拌速度对结晶的影响

在生产中,搅拌速度不仅影响换热效果,还会影响产品的粒度,而二者之间又成反比关系,如何控制试验参数关系到生产的稳定性。在转速较低时,换热效果变差,会增大料液的过热度,从而增大溶液的过饱和度,导致晶核数增多,不利于晶粒的长大。在搅拌速度过大时,换热效果增加,也会增大晶体之间相互碰撞、晶体与器壁撞击以及被叶轮撞击的力度和几率,容易造成已生成的结晶破碎,产生大量二次晶核,使得产品颗粒过细,影响产品质量。根据生产经验,轴流泵转速控制在 800 ± 50 转/分钟。

4. 杂质离子对结晶的影响

粉煤灰酸溶过滤除杂后的氯化铝溶液里含有大量的易溶于酸的杂质,这些杂质离子的存在不仅影响晶体的粒度分布,而且会使晶体的形貌发生变化。在蒸发前,进行除硅、除铁、除钙等程序。这些杂质离子中铁离子含量增多对蒸发结晶生产中过程控制的影响较大,首先晶体颜色发黄,产品品质下降;其次,料液粘度增加,沉降困难,固液分离困难,含水率增加,并且对设备腐蚀增加。在生产中,氯化铝溶液的铁离子浓度一般控制在 $\leq 10\text{mg/L}$ 。

三、改进氯化铝结晶效果的措施

1.在实际操作中,参数控制尤为重要,严格控制试验参数,是保持平稳运行前提,如参数波动太大,破坏系统平衡,真空度就会不稳,各校温差发生化,出现不同程度的震动,损坏设备。运行中,首先要控制蒸发速率,一般在 $7\sim 8\text{m}^3/\text{h}$,蒸发过快颗粒度小,细小颗粒就容易产生晶簇^[2],包裹母液;蒸发过慢导致过流量小,一二效出现结晶现象,并且产量不能满足要求,影响正常生产。其次,在刚启动蒸发时,蒸发速度过快容易爆发成核,产生大量细小晶粒,影响结晶体粒度。最后,

控制母液补入量,母液中含有大量细小晶体颗粒,补入系统后细小晶粒增多,不利于晶体颗粒度的长大。

2.控制杂质含量。蒸发结晶是一个杂质富集的过程,母液不断的补入系统,杂质离子富集,会附着在晶体表面,或随晶体析出,影响产品质量,所以在源头做好控制是重要措施之一。其次,对产品进行洗涤也是去除杂质的重要方法之一,实验室对结晶 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行三次洗涤,杂质去除率可达到91.51%^[3];工业生产中,利用搅洗方法^[4],选用二效饱和液对氯化铝晶体进行洗涤,能有效的提高结晶氯化铝品质;除此之外,利用氯化氢气体盐析结晶技术对蒸发母液进行处理,经过两级盐析结晶和浓盐酸洗涤,不仅实现了回收蒸发母液中氯化铝的目的,还提高了六水氯化铝晶体的纯度^[5]。

3.改进设备结构。结晶设备是提高结晶颗粒度的重要措施之一,选用合适的结晶设备,如:稠厚器、结晶器,使用DTB蒸发结晶器,晶体规则、粒度分布比较均匀,聚集现象少;将物料储存在稠厚器中,延长稠厚器中的停留时间也可以有效提高产品粒度。

四、结束语

“一步酸溶法”粉煤灰提取氧化铝工艺技术从建立中试厂到现在已经11年了,经历了七次试车运行和多次专项试验,取得了一定的成绩,也遇见了各种工艺、设备方面的问题,但都通过不同的渠道进行一一解决,现在工业化示范厂已提上日程。“一步酸溶法”粉煤灰资源化利用工艺技术,不仅使煤炭自身价值增值20倍以上,还可解决我国铝土矿资源紧缺、对外依存度高的战略安全问题。粉煤灰提取氧化铝项目,对国家来讲具有极其重要的战略意义,也是实现集团公司转型发展迈出的关键一步。

参考文献:

- [1]吉慧敏.六水氯化铝结晶工艺研究[J].中国金属通报,2020(1029):17-19.
- [2]丁绪淮.工业结晶(1版)[D].北京化学工业出版社,1985:10.
- [3]张梓越.盐酸酸浸粉煤灰制氧化铝工艺中结晶氯化铝的纯化技术研究[D].河北工业大学,2019.
- [4]马振国.粉煤灰酸法生产氧化铝工艺中结晶氯化铝洗涤除杂研究[J].化工管理,2019(19):211-212.
- [5]钞晓光,王宏宾,曹坤,戴崑,松丽涛,邹萍,贾敏,高桂梅.粉煤灰酸法提取氧化铝蒸发母液回收氯化铝工艺研究[J].无机盐工业,2020,52(12):64-68.